

**LEAD-FREE ELECTROLESS TIN ALLOY PLATING BATH AND PLATING METHOD,  
AND ELECTRONIC PARTS HAVING LEAD-FREE TIN ALLOY FILM FORMED BY  
USING THE ELECTROLESS PLATING BATH**

**Patent number:** JP11021673  
**Publication date:** 1999-01-26  
**Inventor:** TSUJI SEIKI; NISHIKAWA TETSUJI; TANAKA KAORU  
**Applicant:** ISHIHARA CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** C23C18/48; C23C18/31; H01L21/60  
- **European:**  
**Application number:** JP19970197771 19970707  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11021673**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a plating bath excellent in the joining strength and corrosion resistance of a film to be obtained and increased in the velocity of precipitation by making it possible to regulate a bath so as to form a lead-free tin alloy film which contains a mixture of stannous salt and salts of one or more kinds among eight metals such as Bi, one or more kinds among organic acids and inorganic acids, and a complexing agent and in which the composition ratio of the above metals forming an alloy together with tin is regulated to a specific value or above.

**SOLUTION:** The plating bath contains the following (A), (B), (C): (A) a soluble metallic salt mixture of stannous salt and a salt of at least one metal selected from the group consisting of Bi, In, Sb, Zn, Co, Ag, and Cu; (B) at least one acid selected from organic acids, such as organic sulfonic acid and carboxylic acid, and inorganic acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid, and borofluoric acid; (C) a complexing agent. Further, the composition ratio of the above metals, such as Bi, forming an alloy together with tin is regulated to  $\geq 3$  wt.% in total. The velocity of precipitation and the quality of a plating film are improved by further adding a reducing agent and a surface active agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

1535  
all

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21673

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 23 C 18/48		C 23 C 18/48
18/31		18/31 Z
H 01 L 21/60	3 1 1	H 01 L 21/60 3 1 1 W

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197771  
(22) 出願日 平成9年(1997) 7月7日

(71) 出願人 000197975  
石原薬品株式会社  
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号  
(72) 発明者 辻 清貴  
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石  
原薬品株式会社内  
(72) 発明者 西川 哲治  
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石  
原薬品株式会社内  
(72) 発明者 田中 薫  
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石  
原薬品株式会社内  
(74) 代理人 弁護士 豊永 博隆

(54) 【発明の名称】 鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該無電解メッキ浴で鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品

(57) 【要約】

【課題】 スズ合金皮膜の接合強度や耐食性に優れ、析出速度が速い鉛フリーの無電解メッキ浴を開発する。

【解決手段】 (A) ①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅、鉛の少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B) 有機スルホン酸などの酸、(C) 錯化剤を含む鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴において、(A)-②の特定金属の組成比が総量で3重量%以上になるように浴を調整したメッキ浴である。無電解メッキ浴には鉛を含まないので、健康や環境への悪影響が少ない。また、特定金属の析出皮膜中の組成比が3重量%以上であるため、スズ合金皮膜より接合強度、耐食性に優れ、浴の析出速度も速い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)①第一スズ塩と、

②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、

(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、

(C)錯化剤を含有して成り、

スズと合金を生成する(A)①-②の金属の組成比が総量で3重量%以上の、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成するように、浴を調整可能にしたことを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。

【請求項2】 請求項1に記載の無電解スズ合金メッキ浴が、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴であるもの。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の無電解メッキ浴に、さらに還元剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の無電解メッキ浴に、さらに界面活性剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の無電解スズ合金メッキ浴に電子部品を浸漬して、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品。

【請求項6】 請求項5に記載の電子部品がTABのフィルムキャリアであるもの。

【請求項7】 (A)①第一スズ塩と、

②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、

(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、

(C)錯化剤を含有する無電解スズ合金メッキ浴を使用して、

スズと合金を生成する(A)①-②の金属の組成比が総量で3重量%以上である、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成することを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鉛を含まない(鉛フリーの)無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該メッキ浴で無電解スズ合金皮膜を形成したTAB用のフィルムキャリアなどに関し、鉛を含有しないために人体や環境への悪影響が少ないうえ、無電解スズ皮膜に比べても析出速度、接合強度及び耐食性で遜色がない実用度の高いスズ合金皮膜を形成できるものを提供する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、銅及び銅合金上のスズメッキは、優れた半田付け性とともにより良好なボンディング性を確保できるなどの理由から、電子部品や半導体装置用パッケージ(特にTAB方式)などに広く使用されている。しかしながら、スズメッキ皮膜はホイスカーが発生して短絡の原因になり易く、とりわけ、小型化、複雑化、多ピン化が急速に進んでいる高密度実装品ではこの弊害は大きく、TABなどの信頼性を著しく低下させてしまう。

【0003】 そこで、スズメッキ皮膜にアニール処理を施して、ホイスカーの発生を防止することが行われているが、アニール処理によってリードを構成する銅とスズの間の相互拡散が進行してスズ金属層が薄くなり、ボンディング性を損なったり、生産性が低下する恐れが出て来る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、上記ホイスカーの問題を解決する他の方法として、例えば、メッキ皮膜をスズからスズ-鉛合金に替えることが考えられる。このスズ-鉛合金メッキ皮膜は融点が低く、半田付け性にも優れているが、その反面、健康や環境に対する鉛の毒性の影響が懸念され、最近では鉛を含むスズ合金自体を規制しようとする動きも出て来ている。一方、前記TAB方式の電子部品や、SMT対応のファインピッチプリント配線基板などでは、作業性の向上やコストダウン、或は皮膜の耐久性の見地から、無電解メッキ浴の析出速度の増速化、得られるメッキ皮膜の接合強度や耐食性の向上などへの要求は年々厳しくなっている。

【0005】 本発明は、スズホイスカーの問題がないスズ合金の無電解メッキ浴において、得られるスズ合金皮膜の接合強度や耐食性に優れ、析出速度が速い鉛フリーのメッキ浴を開発することを技術的課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本出願人は、特開平8-296050号公報で、第一スズの可溶性塩と、ビスマス、インジウム、鉛及びアンチモンから選ばれた特定金属の可溶性塩を含有した無電解メッキ浴を使用して、析出皮膜中の上記特定金属の組成比が総量で0.1～3.0重量%であるとともに、析出皮膜の厚みが0.1～1.0μmであるようにメッキ皮膜を形成して、メッキ皮膜のスズホイスカーを有効に防止する方法を開示した。当該公知技術は、メッキ皮膜の膜厚を特定の薄い範囲に絞り、且つ、特定金属の含有率を所定の微量範囲に限定することにより、アニール処理を省略しても、スズホイスカーを有効に防止するとともに、優れた接合強度のメッキ皮膜を得ることを特長とするものである。

【0007】 本発明者らは、上記公知技術を出発点にしながら、しかも、メッキ皮膜中の特定金属の組成比を微量にとどめるといふこの公知技術の思想を逆転させて、

皮膜中の特定金属の組成比を増やした無電解スズ合金メッキ浴を研究対象に選び、得られたスズ合金皮膜の接合強度や析出速度などに十分な実用性を付与できるか否かを鋭意研究した。その結果、特定金属が鉛フリーである場合でも(尚且つこの特定金属の種類を上記公知技術より拡張しても)、その皮膜中の組成比が所定以上であると、得られるスズ合金メッキ皮膜の接合強度、耐食性及び析出速度は無電解スズ皮膜に比べて遜色がないか、勝ることを突き止め、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明1は、(A)①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、(C)錯化剤を含有して成り、スズと合金を生成する(A)①②の金属の組成比が総量で3重量%以上の、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成するように、浴を調整可能にしたことを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0009】本発明2は、上記本発明1の無電解スズ合金メッキ浴が、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴であることを特徴とするものである。

【0010】本発明3は、上記本発明1又は2の無電解メッキ浴に、さらに還元剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0011】本発明4は、上記本発明1～3のいずれかの無電解メッキ浴に、さらに界面活性剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0012】本発明5は、上記本発明1～4のいずれかの無電解スズ合金メッキ浴に電子部品を浸漬して、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品である。

【0013】本発明6は、上記本発明5の電子部品がTABのフィルムキャリアであることを特徴とするものである。

【0014】本発明7は、(A)①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、(C)錯化剤を含有する無電解スズ合金メッキ浴を使用して、スズと合金を生成する(A)①②の金属の組成比が総量で3重量%以上である、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成することを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明1は2価のスズ塩と、スズと合金を生成する特定金属の塩と、酸と、錯化剤とを基本組成とし、得られるスズ合金皮膜のうちの、スズと合

金を生成する特定金属の組成比が3重量%以上であることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴であり、本発明3はこの浴に還元剤を、本発明4は界面活性剤を各々追加混合したものである。

【0016】また、本発明1の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴は、置換型無電解スズ合金メッキ浴と、自己触媒型無電解スズ合金メッキ浴の両方を含む上位概念の無電解浴を意味する。上記置換型無電解スズ合金メッキ浴とは、本発明2に示すものであり、スズ合金皮膜が析出する被メッキ面である母材金属(後述のように、例えば銅或は銅合金)が、無電解メッキ過程で化学置換反応により金属イオンとなって浴中に溶出するタイプの無電解浴をいう。一方、自己触媒型無電解スズ合金メッキ浴とは、スズ合金の被メッキ面である母材金属が、無電解メッキ過程で金属イオンとなって浴中に溶出しなないタイプの無電解浴をいい、或は、プラスチック、セラミックスなどの非金属の被メッキ面にパラジウムなどの触媒を付与して(核付けして)スズ合金を析出させる無電解浴などをいう。この場合、メッキされる金属(即ち母材金属)は、或は、非金属面に付与したパラジウム自体は還元メッキ反応の触媒となるだけなので、自己触媒型と称する。例えば、ホルムアルデヒドを還元剤とする無電解銅メッキ浴や、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルメッキ浴などがこの自己触媒型無電解メッキ浴に属し、自己触媒型のスズ合金浴としては、三塩化チタンを還元剤とする無電解スズ-鉛合金浴が知られているが、本発明では、鉛フリーの無電解スズ合金浴にこの自己触媒方式を適用することが可能である。

【0017】スズと合金を生成する上記特定金属は、ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅であり、スズ合金の具体例としては、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、スズ-アンチモン、スズ-亜鉛、スズ-コバルト、スズ-ニッケル、スズ-銀、スズ-銅の2成分系のスズ合金を初め、スズ-ニッケル-亜鉛、スズ-銅-亜鉛などの3成分系のスズ合金も含まれる。

【0018】上記第一スズ塩としては、任意の可溶性の塩類を使用できるが、後述の酸(特に有機スルホン酸)との塩類が好ましく、また、当該酸に金属又は金属酸化物を溶解して得られる錯塩(水溶性)も使用できる。一方、スズと合金を生成する前記特定金属の塩はメッキ浴中で各種の金属イオン( $Bi^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Cu^{+}$ 、 $Cu^{2+}$ など)を生成する任意の可溶性塩を意味し、その具体例は下記の通りであるが、中でも、後述の酸(特に有機スルホン酸)との塩類が好ましい。

【0019】(1)酸化物： $Bi_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $Ag_2O$ 、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ など。

(2)ハロゲン化物： $BiCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $BiI_3$ 、 $InI_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $BiBr_3$ 、

InBr, AgCl, AgBr, CuCl, CuBr, CuI, SbCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>など。

(3)無機酸及び有機酸との塩、その他：硝酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫酸インジウム、硫酸亜鉛、メタンスルホン酸インジウム、エタンスルホン酸インジウム、メタンスルホン酸ビスマス、2-プロパノールスルホン酸ビスマス、p-フェノールスルホン酸ビスマス、メタンスルホン酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、酒石酸アンチモン、硝酸銀、メタンスルホン酸銀、クエン酸銀、p-フェノールスルホン酸第二銅、CuP, Cu 10 SCN, CuBr(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、メタンスルホン酸アンチモン、ホウフッ化アンチモン、硫酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケルなど。

【0020】上記特定金属の可溶性塩は単用又は併用できる。本発明は、無電解メッキ浴に対するスズの可溶性塩及びこの特定金属の可溶性塩の添加量を調整可能にすることで、特定金属の組成比が3重量%以上になるスズ合金皮膜を得るものであり、スズ及び特定金属の総濃度(金属としての換算添加量)は特に問わないが、一般には 20 1~100g/L程度にすることができる。この場合、特定金属イオンの無電解メッキ浴中の含有率と、メッキ浴から得られたスズ合金皮膜中の特定金属の組成比はかならずしも一義的な比例関係にはなく、いわば、緩やかな相関関係にある場合が多いが、当業者にあつては、経験則に基づいて、メッキ浴温、メッキ浴の攪拌度合、メッキ時間、或は、錯化剤、還元剤及び界面活性剤などの種類や含有率などを変化させることで、スズ合金皮膜中の特定金属の組成比を所定重量%以上に調整可能である。

【0021】但し、上記特定金属の析出被膜中の組成比は、メッキ皮膜の接合強度、耐食性及び増膜能力を共に実用レベルに保持する見地から、3~70重量%が好ましい。また、接合強度と耐食性を良好に高める見地からは3~30重量%に抑制するのが好ましい。

【0022】上記の酸としては、メッキ浴での反応が比較的穏やかなアルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸、或は、カルボン酸などの有機酸が好ましいが、塩酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、ケイフッ化水素酸、過塩素酸などの無機酸を選択することもできる。上記の酸は単用又は併用され、酸の添加量は一般に0.1~200g/L、好ましくは10~150g/Lである。

【0023】上記アルカンスルホン酸としては、化学式 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>H(例えば n=1~5、好ましくは1~ 3)で示されるものが使用でき、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などの外、ヘキサンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスル 50

ホン酸などが挙げられる。

【0024】上記アルカノールスルホン酸としては、化学式

C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>-CH(OH)-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-SO<sub>3</sub>H(例えば m=0 ~2, n=1~3)

で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカン-1-スルホン酸などが挙げられる。

【0025】上記芳香族スルホン酸は、基本的にはベンゼンスルホン酸やナフタレンスルホン酸(例えば、2-ナフタレンスルホン酸)であつて、その水素原子の一部を水酸基、ハロゲン基、アルキル基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、スルホン酸基などで置換したものも使用できる。当該置換型のスルホン酸としては、例えば、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホフタル酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などが挙げられる。

【0026】上記カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、スルホコハク酸、乳酸、シュウ酸、マロン酸、チオグリコール酸、サリチル酸、リンゴ酸などが挙げられる。

【0027】鉛フリーのスズ合金でメッキされる受容側の母材金属は、例えば、TAB方式の回路パターンを形成する銅、銅合金を始め、鉄、ニッケル、鉄-4.2%ニッケル合金、亜鉛、アルミニウムなどをいう。また、当該受容側は、前述したように、プラスチック、セラミックスなどの非金属面にパラジウムなどの触媒を付与したものであつても差し支えない。

【0028】上記錯化剤は銅、銅合金などの当該母材金属に配位して錯イオンを形成するものであり、下記の(1)~(3)のキレート剤などを単用又は併用するのが好ましい。

(1)チオ尿素及びその誘導体

チオ尿素の誘導体としては、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素(例えば、1,3-ジエチル-2-チオ尿素)、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジドなどが挙げられる。

(2)エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA-2Na)、ヒドロ

キシエチルエチレンジアミン三酢酸(H EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンリン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンリン酸など。

(3)ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、アミノトリメチレンリン酸、アミノトリメチレンリン酸五ナトリウム塩、ベンジルアミン、2-ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、シンナミルアミン、p-メトキシシンナミルアミンなど。上記錯化剤の添加量は、一般に0.1~300g/L、好ましくは5~200g/Lである。

[0029] 上記還元剤は、前記金属塩の還元、或は溶の析出速度の調整などの用途で添加されるが、溶の酸化防止(例えば第一スズ塩の酸化防止)などの用途をも含む広義の添加剤を意味する。従って、還元剤の具体例としては、リン化合物、ホウ素化合物、チタン化合物、ヒドラジン誘導体、或は、多価フェノール類などが挙げられ、当該化合物は単用又は併用できる。当該リン化合物としては、次亜リン酸、亜リン酸、及びこれらのアンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩などが挙げられる。当該ホウ素化合物としては、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、イソプロピルアミンボラン、モルホリンボランなどのアミンボラン類、或は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどが挙げられる。当該チタン化合物としては、三塩化チタン、三フッ化チタン、硫酸チタン、三ヨウ化チタン、三臭化チタンなどが挙げられる。当該ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン水和物、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、セミカルバジドなどが挙げられる。当該多価フェノール類としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロールなどが挙げられる。上記還元剤の添加量は一般に0.1~200g/L、好ましくは5~150g/Lである。

[0030] 上記界面活性剤は、メッキ皮膜の緻密性、密着性、平滑性などを向上するために添加され、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤を単用又は併用することができるが、中でもノニオン系、或は両性界面活性剤が好ましい。上記界面活性剤の添加量は一般に0.01~50g/L、好ましくは1~20g/Lである。

[0031] 上記ノニオン系界面活性剤としては、ノニルフェノールポリアルコキシレート、 $\alpha$ - (又は $\beta$ -) ナフトールポリアルコキシレート、ジブチル- $\beta$ -ナフト

ールポリアルコキシレート、スチレン化フェノールポリアルコキシレート、クミルフェノールポリアルコキシレート、ビスフェノールAポリアルコキシレート等のエーテル型ノニオン系界面活性剤、或は、ラウリルアミンポリアルコキシレート、オクチルアミンポリアルコキシレート、ヘキシニルアミンポリアルコキシレート、リノールアミンポリアルコキシレート等のアミン型ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0032] 上記両性界面活性剤としては、2-ウンデシル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、N-ステアリル-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキンドなどが挙げられる。

[0033] 上記カチオン系界面活性剤としては、塩の形で表してラウリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルアンモニウムベタイン、ラウリルピリジニウム塩、オレイルイミダゾリウム塩、ステアリルアミンアセテートなどが挙げられる。

[0034] 上記アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(E020)オクチルフェニルエーテル硫酸カリウム等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ラウリルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

[0035] 上記無電解メッキ浴の条件としては、浴温は45~90℃であるが、析出速度を増す見地からは50~70℃が好ましい。尚、当該メッキ浴には上述の化合物以外に、例えば、pH調整剤、緩衝剤、光沢剤、半光沢剤、平滑剤などの各種添加剤を必要に応じて混合できる。

[0036] 本発明5の電子部品は、TABのフィルムキャリア、抵抗器、コンデンサ、コネクタ、インダクタ、半導体プリント基板などが挙げられる。例えば、本発明6は本発明1~4の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴をTABに適用したもので、インナリードなどにスズ合金皮膜を形成したTABのフィルムキャリアである。但し、本発明5において、電子部品に鉛フリーのスズ合金皮膜を形成するメッキ浴は、前述の置換型と自己触媒型の両方の無電解浴を含むことは勿論である。

[0037]

〔作用〕 本発明1の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴は、前述のように、置換型と自己触媒型の無電解浴を含む。そこで、例えば、銅を被メッキ面とするスズ-インジウム合金メッキ浴を無電解浴の具体例に挙げてその上位概念的な作用を説明すると、主に浴中に存在する錯化剤の作用により、母材金属の銅と、スズ及びインジウムとの間で電極電位の逆転が生じて、スズとインジウムが

金属イオンから金属に還元され、スズ-インジウム合金皮膜が銅の表面に析出する。このとき、本発明2の置換型無電解浴では、原理的に、母材金属の銅からスズとインジウムの金属イオンに電子が供与されるため、金属の銅は浴中に銅イオンとなって溶出する。これに対して、自己触媒型無電解浴では、原理的に、スズとインジウムの金属イオンは浴中に存在する還元剤などから電子を供与されて金属に還元され、スズ-インジウム合金皮膜を析出する。その際、母材金属の銅自体は還元メッキ反応の触媒となるだけなので、浴中に溶出ししない。

【0038】

【発明の効果】

(1)本発明1又は7は、所定の無電解スズ合金メッキ浴から、スズと、ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から選ばれた特定金属との間に生成する鉛フリーのスズ合金皮膜を得るものなので、人体に有毒な鉛はメッキ浴から排除されており、健康への悪影響を抑制できると同時に、環境汚染の危険も少なく、安全性や公害防止の面で時代の要請に合い、付加価値も高い。

【0039】(2)本発明の無電解メッキ皮膜は、スズと、ビスマス、インジウム、アンチモン、銀などの特定金属との間で生成するスズ合金皮膜であると同時に、当該特定金属の析出皮膜中の組成が3重量%以上であるため、皮膜の接合強度や耐食性は、基準となる無電解スズ皮膜に比べても皮膜物性は高い実用レベルを保持しており、また、浴の析出速度も速く、増膜効果大きい。

【0040】即ち、後述の試験例に示すように(図1参照)、本発明の特定金属の組成比が3.3~61.7重量%の範囲では、本発明のスズ合金皮膜はスズ皮膜に比べても析出速度、接合強度、耐食性の面で優れているか、遜色がないことが認められた。とりわけ、上記特定金属の組成比を低く抑えたスズ合金メッキ皮膜は、接合強度や耐食性の面でスズ皮膜より一層優れている場合が多か

かった。

【0041】また、本発明の無電解スズ合金メッキ浴は無電解スズ浴より析出速度が速く、特に、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、或はスズ-銀の各スズ合金浴ではこの傾向が顕著であった。このため、メッキ処理を例えば80℃より低い温度で実施することが容易になり、生産性が向上するとともに、本発明5又は6に示すように、本発明のスズ合金メッキ浴は各種の電子部品を初め、TAB方式などの高密度実装品にも充分に対応でき、引いては、TABを利用した製品(液晶など)の信頼性、並びに生産の歩留りを良好に改善できる。

【0042】(2)本発明3のように、鉛フリーの無電解メッキ浴に還元剤を追加混合すると、前述のように、スズ合金皮膜の析出速度をさらに増速し、増膜効果を一層促進できる。

【0043】(3)本発明4のように、鉛フリーの無電解メッキ浴に各種の界面活性剤を追加混合すると、メッキ皮膜の結晶粒子外観、平滑性、密着性、或は緻密性などをさらに改良できる。

20 【0044】

【実施例】以下、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴の実施例を順次述べるとともに、各無電解浴でメッキした場合のスズ合金皮膜の析出速度、得られたスズ合金メッキ皮膜の接合強度並びに耐食性の試験例を記載する。尚、本発明は下記の実施例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの改変をなし得ることは勿論である。

【0045】下記に示す各実施例1~8では、a系列はスズと合金を生成する特定金属の析出皮膜中の組成比が低いもの(但しいずれも3重量%以上に設定)であり、b系列はその組成比を高めたものである。

〈実施例1a〉下記組成で無電解スズ-ビスマス合金メッキ浴を調製した。

・メタンスルホン酸第一スズ(S <sub>1</sub> として)	: 40g/L
・メタンスルホン酸ビスマス(B <sub>1</sub> として)	: 5g/L
・ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)	: 30g/L
・メタンスルホン酸	: 80g/L
・1,3-ジメチルチオ尿素	: 120g/L
・次亜リン酸カルシウム	: 30g/L
・ジブチル-β-ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 15g/L
・NaOHでpH 2に調整	

このスズ-ビスマス合金メッキ浴を65℃に保持して、VLP(電解銅箔の一種)によりパターン形成したTABのフィルムキャリアの試験片を10分浸設して、無電解メッキを施した。得られたスズ-ビスマス合金メッキの皮膜は、1.8μmの膜厚と8.0%のビスマス含有率 ※

※(組成比)を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0046】〈実施例1b〉下記組成で無電解スズ-ビスマス合金メッキ浴を調製した。

・メタンスルホン酸第一スズ(S <sub>1</sub> として)	: 30g/L
・酸化ビスマス(B <sub>1</sub> として)	: 15g/L
・2-ブタンスルホン酸	: 80g/L

11

- ・1,3-ジメチルチオ尿素
- ・次亜リン酸カルシウム
- ・リノレイルアミンポリエトキシレート(E012)

-ポリプロポキシレート(P03) : 12g/L

このスズ-ビスマス合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-ビスマス合金メッキの皮膜は、3.2μmの膜厚と38.0%のビスマス含有\*

\*率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0047】〈実施例2a〉下記の組成で無電解スズ-インジウム合金メッキ浴を建造した。

- ・エタンスルホン酸第一スズ(S<sub>1</sub>として) : 30g/L
- ・酸化インジウム(I<sub>1</sub>として) : 20g/L
- ・エタンスルホン酸 : 70g/L
- ・アリルチオ尿素 : 150g/L
- ・塩酸ヒドラジン : 65g/L
- ・ラウリルジメチルアミノオキシド : 15g/L

このスズ-インジウム合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-インジウム合金メッキの皮膜は、1.0μmの膜厚と3.3%のインジウム\*

※含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0048】〈実施例2b〉下記の組成で無電解スズ-インジウム合金メッキ浴を建造した。

- ・1-ヒドロキシプロパン
- ・2-スルホン酸第一スズ(S<sub>1</sub>として) : 15g/L
- ・メタンスルホン酸インジウム(I<sub>1</sub>として) : 50g/L
- ・エタンスルホン酸 : 70g/L
- ・チオ尿素 : 150g/L
- ・次亜リン酸カリウム : 65g/L
- ・オクチルアミンポリエトキシレート(E08) : 10g/L

このスズ-インジウム合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-インジウム合金メッキの皮膜は、1.5μmの膜厚と32.6%のインジウム\*

★含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0049】〈実施例3a〉下記の組成で無電解スズ-アンチモン合金メッキ浴を建造した。

- ・メタンスルホン酸第一スズ(S<sub>1</sub>として) : 20g/L
- ・酒石酸アンチモン(S<sub>2</sub>として) : 20g/L
- ・2-ナフタレンスルホン酸 : 55g/L
- ・酒石酸 : 50g/L
- ・ジフェニルチオ尿素 : 140g/L
- ・次亜リン酸 : 45g/L
- ・ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル

-硫酸ナトリウム : 10g/L

このスズ-アンチモン合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-アンチモン合金メッキの皮膜は、0.65μmの膜厚と4.5%のアンチモン\*

☆含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0050】〈実施例3b〉下記の組成で無電解スズ-アンチモン合金メッキ浴を建造した。

- ・p-フェノールスルホン酸第一スズ(S<sub>1</sub>として) : 8g/L
- ・酒石酸アンチモン(S<sub>2</sub>として) : 50g/L
- ・キシレンスルホン酸 : 80g/L
- ・酢酸 : 15g/L
- ・1,3-ジフェニルチオ尿素 : 140g/L
- ・次亜リン酸 : 45g/L
- ・t-ブタノールポリエトキシレート(E010) : 10g/L

このスズ-アンチモン合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無

◆電解メッキを施した。得られたスズ-アンチモン合金メッキの皮膜は、0.88μmの膜厚と41.2%のアンチ



13

モン含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

\* [0051] <実施例4a> 下記の組成で無電解スズ-亜鉛合金メッキ溶を建造した。

- ・メタンスルホン酸第一スズ (S<sup>2+</sup>として) : 30g/L
- ・メタンスルホン酸亜鉛 (Z<sup>2+</sup>として) : 40g/L
- ・クエン酸 : 120g/L
- ・チオ尿素 : 180g/L
- ・ジメチルアミンボラン : 100g/L
- ・N-ドデシル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルベタイン : 20g/L

このスズ-亜鉛合金メッキ溶にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-亜鉛合金メッキの皮膜は、0.8μmの膜厚と5.5%の亜鉛含有率を有して、※

※メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

[0052] <実施例4b> 下記の組成で無電解スズ-亜鉛合金メッキ溶を建造した。

- ・2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸第一スズ (S<sup>2+</sup>として) : 20g/L
- ・硫酸亜鉛 (Z<sup>2+</sup>として) : 53g/L
- ・ニトロベンゼンスルホン酸 : 110g/L
- ・チオ尿素 : 200g/L
- ・次亜リン酸アンモニウム : 100g/L
- ・ジベンジルフェノールポリエトキシシレート(E012) : 24g/L

このスズ-亜鉛合金メッキ溶にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-亜鉛合金メッキの皮膜は、0.72μmの膜厚と33.3%の亜鉛含有率を有

★し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

[0053] <実施例5a> 下記の組成で無電解スズ-ニッケル合金メッキ溶を建造した。

- ・2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸第一スズ (S<sup>2+</sup>として) : 35g/L
- ・硫酸ニッケル (Ni<sup>2+</sup>として) : 6.5g/L
- ・リンゴ酸 : 50g/L
- ・アセチルチオ尿素 : 175g/L
- ・次亜リン酸アンモニウム : 80g/L
- ・1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンポリエトキシシレート(E010) : 10g/L

このスズ-ニッケル合金メッキ溶にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-ニッケル合金メッキの皮膜は、0.85μmの膜厚と4.0%のニッケル含有率

☆率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

[0054] <実施例5b> 下記の組成で無電解スズ-ニッケル合金メッキ溶を建造した。

- ・2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸第一スズ (S<sup>2+</sup>として) : 15g/L
- ・硫酸ニッケル (Ni<sup>2+</sup>として) : 25g/L
- ・酪酸 : 55g/L
- ・二酸化チオ尿素 : 175g/L
- ・次亜リン酸 : 80g/L
- ・t-ブタノールポリエトキシシレート(E010) : 14g/L

このスズ-ニッケル合金メッキ溶にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-ニッケル合金メッキの皮膜は、0.55μmの膜厚と56.0%のニッケル含有率

◆有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

[0055] <実施例6a> 下記の組成で無電解スズ-コバルト合金メッキ溶を建造した。

- ・2-プロパンスルホン酸第一スズ (S<sup>2+</sup>として) : 10g/L
- ・硫酸コバルト (Co<sup>2+</sup>として) : 5g/L
- ・p-フェノールスルホン酸 : 50g/L

15

- ・酒石酸
- ・ジエチルチオ尿素
- ・次亜リン酸
- ・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート (E015)

このスズ-コバルト合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-コバルト合金メッキの皮膜は、0.65  $\mu$ mの膜厚と3.6%のコバルト含有\*

16

- : 10 g/L
- : 110 g/L
- : 15 g/L
- : 8 g/L

\*率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0056】〈実施例6b〉下記の組成で無電解スズ-コバルト合金メッキ浴を溶解した。

- ・2-プロパンスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 8 g/L
- ・硫酸コバルト (C<sub>2</sub>として) : 25 g/L
- ・硫酸 : 50 g/L
- ・クエン酸 : 18 g/L
- ・チオ尿素 : 110 g/L
- ・水素化ホウ素ナトリウム : 15 g/L
- ・ラウリルジメチルアンモニウムベタイン : 3 g/L
- ・NaOHでpH 7に調整

このスズ-コバルト合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-コバルト合金メッキの皮膜は、0.53  $\mu$ mの膜厚と35.1%のコバルト含有※20

※有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0057】〈実施例7a〉下記の組成で無電解スズ-銅合金メッキ浴を溶解した(第一銅塩を使用)。

- ・トルエンメルスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 30 g/L
- ・酸化第一銅 (C<sub>1</sub>として) : 10 g/L
- ・プロピオン酸 : 80 g/L
- ・チオセミカルバジド : 100 g/L
- ・次亜リン酸カルシウム : 10 g/L
- ・ステアリアルアミンアセテート : 4 g/L

このスズ-銅合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銅合金メッキの皮膜は、0.87  $\mu$ mの膜厚と7.5%の銅含有率を有し、メッキ☆30

★外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0058】〈実施例7b〉下記の組成で無電解スズ-銅合金メッキ浴を溶解した(第二銅塩を使用)。

- ・クレゾールメルスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 16 g/L
- ・p-フェノールメルスルホン酸銅 (C<sub>1</sub>として) : 60 g/L
- ・エタンスルホン酸 : 120 g/L
- ・エチレンジオ尿素 : 100 g/L
- ・次亜リン酸ナトリウム : 10 g/L
- ・ヘキシニルアミンポリエトキシレート (E010) : 4 g/L

このスズ-銅合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銅合金メッキの皮膜は、0.7  $\mu$ mの膜厚と37.8%の銅含有率を有し、メッキ☆40

☆外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0059】〈実施例8a〉下記の組成で無電解スズ-銅合金メッキ浴を溶解した。

- ・p-フェノールメルスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 32 g/L
- ・硝酸銅 (A<sub>1</sub>として) : 5 g/L
- ・ピロリン酸 : 100 g/L
- ・ヨウ化カリウム : 120 g/L
- ・チオ尿素 : 120 g/L
- ・次亜リン酸アンモニウム : 55 g/L
- ・オクチルアミンポリエトキシレート (E08) : 18 g/L
- ・KOHでpH 8に調整

このスズ-銅合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキ☆50

◆キを施した。得られたスズ-銅合金メッキの皮膜は、1.2  $\mu$ mの膜厚と9.8%の銅含有率を有し、メッキ外

観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

\* [0060] <実施例8b> 下記の組成で無電解スズ銀合金メッキ浴を建造した。

- ・ 2-ヒドロキシエタン
- 1-スルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>Pとして) : 55 g/L
- ・ 硝酸銀 (A<sub>g</sub>として) : 15 g/L
- ・ 1-ブタンスルホン酸 : 100 g/L
- ・ ヨウ化カリウム : 135 g/L
- ・ トリメチルチオ尿素 : 120 g/L
- ・ 次亜リン酸アンモニウム : 35 g/L
- ・ スチレン化フェノールポリエトキシシレート(E018) : 18 g/L
- ・ KOHでpH 9に調整

このスズ銀合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ銀合金メッキの皮膜は、1.4 μmの膜厚と61.7%の銀含有率を有し、メッキ

※外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

[0061] <比較例> 下記の組成で無電解スズメッキ浴を建造した。

- ・ メタンスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>Pとして) : 15 g/L
- ・ メタンスルホン酸 : 50 g/L
- ・ チオ尿素 : 100 g/L
- ・ 次亜リン酸ナトリウム : 25 g/L
- ・ ジブチル-β-ナフトールポリエトキシシレート(E015) : 15 g/L

このスズメッキ浴を65℃に保持して、VLPによりパターン形成したTABのフィルムキャリアの試験片を10分浸漬させて、無電解メッキを施した。得られたスズメッキの皮膜は、0.48 μmの膜厚を有した。

[0062] <析出速度の試験例> 上記実施例1a・b～8a・bの各無電解スズ合金メッキ浴を使用して、65℃、10分の条件でTABのフィルムキャリア上にメッキを施した場合の膜厚は、各実施例ごとに前述した通りであるが、この10分後の膜厚により各無電解スズ合金メッキ浴の増膜能力(析出速度の速さ)を評価した。図1の左寄りの三欄は、メッキ皮膜の種類、スズと合金を生成する特定金属の含有率、及び膜厚を夫々示し、左から四欄目に増膜能力の評価を示した。但し、増膜能力の評価基準は下記の通りであり、その良否は無電解スズメッキ浴を参考例として判断した。

析出速度の評価基準

○: 膜厚が0.5 μm以上

×: 膜厚が0.5 μm未満

[0063] <接合強度、及び耐食性の試験例> 上記実施例のスズ合金浴を使用して無電解メッキを施した各TABのフィルムキャリアを所定の銅板上にボンディングし、接合強度を調べた。即ち、ボンディングマシン(アビオニクス社製TCW-115A)を使用し、0.5 μmの金メッキを施した銅板に各TABのインナリードを、荷重50 g/単位インナリード、温度450℃、時間5秒の条件下でボンディングした。そして、ボンディング後のインナリードの一端を、上記銅板に対して直角方向に破断するまで引っ張り、その破断モードを調べることでリードのピーリング強度(剥離強度)の簡易試験を行った。

★ [0064] また、耐食性試験は次の要領で行った。即ち、60℃に加温した1%次亜塩素酸水溶液に上記実施例のTABを夫々24時間浸漬した後、外観を観察し、錆、斑点、しみの有無、或は全体的な色変などを調べた。

[0065] 図1の右から2欄目は接合強度の結果を、同図の最右欄は耐食性の結果を各々示す。尚、接合強度及び耐食性の各評価基準は下記の通りであり、その良否は比較例の無電解スズメッキ皮膜を基準として判断した。

(1) 接合強度の評価基準

◎: 比較例のスズメッキ皮膜より優れている。

○: 比較例のスズメッキ皮膜と同等。

△: 比較例のスズメッキ皮膜より劣る。

(2) 耐食性の評価基準

◎: 比較例のスズメッキ皮膜より優れている。

○: 比較例のスズメッキ皮膜と同等。

△: 比較例のスズメッキ皮膜より劣る。

[0066] <上記試験結果の評価> 鉛フリーの無電解メッキ浴の増膜能力(析出速度の速さ: 10分後の膜厚で測定)は、比較例のスズ皮膜では0.48 μmであったのに対して、実施例1a・b～8a・bのスズ合金皮膜ではスズ皮膜の数値を越え、具体的には0.53 μm以上を示して、全て○の評価であった。但し、スズ合金皮膜の膜厚と、スズと合金を生成する特定金属の当該析出皮膜中の組成比(含有率)との関係は、スズ合金皮膜の種類によって変化し、例えば、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、スズ-アンチモン、スズ-銀の各種合金皮膜では、上記特定金属の含有率が増すと膜厚も増大したが、逆に、スズ-亜鉛、スズ-ニッケル、スズ-コバルト、

スズ-銅の各種合金皮膜では、上記特定金属の含有率が増すと膜厚は低減した。また、特に、実施例1bのスズ-ビスマス合金皮膜の膜厚は、全実施例のうちの最大値である3.20 $\mu$ mを示した。さらに、実施例2bのスズ-インジウム合金皮膜や実施例8bのスズ-鉛合金皮膜は、比較例のスズ皮膜のほぼ3倍の膜厚に達した。

【0067】接合強度に関しては、各実施例1a・b～8a・bの鉛フリーのスズ合金皮膜は、比較例のスズ皮膜より優れているか同等である場合が多く、評価は概ね◎～○であり、△の評価は3例にとどまった。また、同じ種類のスズ合金皮膜同士を比べると、スズの含有率が高いa系列の実施例1～8の方が、スズの含有率が低いb系列の実施例1～8より接合強度の評価は優れていた。この場合、注目すべきは、上記特定金属の含有率が低いa系列の実施例1～8が、いずれの種類のスズ合金皮膜でも、スズ皮膜より接合強度が勝っていたという点である。

【0068】耐食性に関しては、各実施例のスズ合金皮\*

\*膜は、比較例のスズ皮膜と同等か優れており、評価は全て◎～○であった。特に、実施例5aのスズ-ニッケル合金皮膜、実施例6aのスズ-コバルト合金皮膜、実施例7aのスズ-銅合金皮膜は比較例のスズ皮膜より耐食性が勝っていた。

【0069】以上のように、鉛フリーであり、スズと合金を生成する上記特定金属の析出皮膜中の組成比が3重量%以上である本実施例の無電解スズ合金メッキ浴は、無電解スズ浴に比べて析出速度が速く、メッキの生産性を向上できるうえ、得られたメッキ皮膜の接合強度や耐食性も無電解スズ皮膜に比べて勝るか、遜色のない水準を確保できるため、きわめて高い実用性が認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1a・b～8a・b並びに比較例における無電解メッキ皮膜の種類、スズと合金を生成する特定金属の含有率、メッキ膜厚、及び増膜能力、接合強度、耐食性の各評価結果を夫々示す図表である。

【図1】

	組成比 種類	スズ合金皮膜 組成比(%)	膜厚 ( $\mu$ m)	増膜 能力	接合 強度	耐食 性
実施例1a	Sn-Bi	8.0	1.80	○	◎	○
実施例1b	Sn-Bi	38.0	3.20	○	○	○
実施例2a	Sn-In	3.3	1.00	○	◎	○
実施例2b	Sn-In	32.6	1.30	○	○	○
実施例3a	Sn-Sb	4.5	0.65	○	◎	○
実施例3b	Sn-Sb	41.2	0.88	○	○	○
実施例4a	Sn-Zn	5.5	0.80	○	◎	○
実施例4b	Sn-Zn	33.3	0.72	○	△	○
実施例5a	Sn-Ni	4.0	0.85	○	◎	◎
実施例5b	Sn-Ni	56.0	0.55	○	△	○
実施例6a	Sn-Co	3.6	0.65	○	◎	◎
実施例6b	Sn-Co	35.1	0.53	○	△	○
実施例7a	Sn-Cu	7.5	0.87	○	◎	◎
実施例7b	Sn-Cu	37.8	0.70	○	○	○
実施例8a	Sn-Ag	9.8	1.20	○	◎	○
実施例8b	Sn-Ag	61.7	1.40	○	○	○
比較例	Sn	--	0.48	×	○	○

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月11日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該無電解メッキ浴で鉛を含まない

※ないスズ合金皮膜を形成した電子部品

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛を含まない（鉛フ

リーの) 無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該メッキ浴で無電解スズ合金皮膜を形成したTAB用のフィルムキャリアなどの電子部品に関し、鉛を含有しないために人体や環境への悪影響が少ないうえ、無電解スズ皮膜に比べても析出速度、接合強度及び耐食性で遜色がない実用度の高いスズ合金皮膜を形成できるものを提供する。

〔手続補正4〕

〔補正対象書類名〕明細書

〔補正対象項目名〕0060

〔補正方法〕変更

〔補正内容〕

〔0060〕〈実施例8b〉下記の組成で無電解スズー銀合金メッキ浴を溶解した。

- ・ 2-ヒドロキシエタン
  - 1-スルホン酸第一スズ ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 55 g/L
- ・ 硝酸銀 ( $\text{Ag}^{+}$ として) : 15 g/L
- ・ 1-ブタンスルホン酸 : 100 g/L
- ・ ヨウ化カリウム : 135 g/L
- ・ トリメチルチオ尿素 : 120 g/L
- ・ 次亜リン酸アンモニウム : 35 g/L
- ・ スチレン化フェノールポリエトキシレート (E018) : 18 g/L

このスズー銀合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズー銀合金メッキの皮膜は、

1. 4  $\mu\text{m}$ の膜厚と61.7%の銀含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021673

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

---

(51)Int.Cl.

C23C 18/48

C23C 18/31

H01L 21/60

---

(21)Application number : 09-197771

(71)Applicant : ISHIHARA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1997

(72)Inventor : TSUJI SEIKI

NISHIKAWA TETSUJI

TANAKA KAORU

---

**(54) LEAD-FREE ELECTROLESS TIN ALLOY PLATING BATH AND PLATING METHOD, AND ELECTRONIC PARTS HAVING LEAD-FREE TIN ALLOY FILM FORMED BY USING THE ELECTROLESS PLATING BATH**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plating bath excellent in the joining strength and corrosion resistance of a film to be obtained and increased in the velocity of precipitation by making it possible to regulate a bath so as to form a lead-free tin alloy film which contains a mixture of stannous salt and salts of one or more kinds among eight metals such as Bi, one or more kinds among organic acids and inorganic acids, and a complexing agent and in which the composition ratio of the above metals forming an alloy together with tin is regulated to a specific value or above.

SOLUTION: The plating bath contains the following (A), (B), (C): (A) a soluble metallic salt mixture of stannous salt and a salt of at least one metal selected from the group consisting of Bi, In, Sb, Zn, Co, Ag, and Cu; (B) at least one acid selected from organic acids, such as organic sulfonic acid and carboxylic acid, and inorganic acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid, and borofluoric acid; (C) a complexing agent. Further, the composition ratio of the above metals, such as Bi, forming an alloy together with tin is regulated to  $\geq 3$  wt.% in total. The velocity of precipitation and the quality of a plating film are improved by further adding a reducing agent and a surface active agent.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) \*\* stannous salt, \*\* bismuth and an indium, antimony, zinc, Cobalt, nickel, silver, the mixture of a fusibility metal salt with the salt of at least a kind of metal chosen from the group which consists of copper, (B) Organic acids, such as an organic sulfonic acid and a carboxylic acid, or a hydrochloric acid, a sulfuric acid, So that at least a kind of acid chosen from inorganic acids, such as fluoroboric acid, and the (C) complexing agent may be contained, it may change and the tin alloy coat in which the presentation ratio of the metal of (A)-\*\* which generates tin and an alloy does not contain 3% of the weight or more of lead in a total amount may be formed The non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by enabling adjustment of a bath.

[Claim 2] That whose non-electrolyzed tin alloy plating bath according to claim 1 is a lead free-lancer's permutation mold radio solution tin alloy plating bath.

[Claim 3] The non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by adding a reducing agent to an electroless deposition bath according to claim 1 or 2 further.

[Claim 4] The non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by adding a surfactant further at an electroless deposition bath given in any 1 term of claims 1-3.

[Claim 5] Electronic parts in which the tin alloy coat which is immersed in a non-electrolyzed tin alloy plating bath given in any 1 term of claims 1-4 in electronic parts, and does not contain lead was formed.

[Claim 6] That whose electronic parts according to claim 5 are the tape carrier packages of TAB.

[Claim 7] (A) \*\* stannous salt, \*\* bismuth and an indium, antimony, zinc, Cobalt, nickel, silver, the mixture of a fusibility metal salt with the salt of at least a kind of metal chosen from the group which consists of copper, (B) The non-electrolyzed tin alloy plating bath which contains at least a kind of acid chosen from inorganic acids, such as organic acids, such as an organic sulfonic acid and a carboxylic acid, or a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and fluoroboric acid, and the (C) complexing agent is used. A lead free-lancer's non-electrolyzed tin alloy plating approach that the presentation ratio of the metal of (A)-\*\* which generates tin and an alloy is characterized by forming the tin alloy coat which is 3 % of the weight or more and which does not contain lead in a total amount.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Since this invention does not contain lead about the tape carrier package for TAB in which the non-electrolyzed tin alloy coat was formed etc., by the plating bath concerned in the non-electrolyzed tin alloy plating bath (lead free-lancer) which does not contain lead and the plating approach, and a list, even if the bad influence to the body or an environment compares it with a non-electrolyzed tin coat few tops, it offers what can form the high tin alloy coat which is whenever [ equal practical-use ] with a deposit rate, bonding strength, and corrosion resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, tinning on copper and a copper alloy is widely used for electronic parts, the package for semiconductor devices (especially TAB method), etc. from the reason nil why good bonding nature is securable with the outstanding soldering nature etc. However, a whisker occurs, a tinning coat tends to cause a short circuit, and it divides, and in the high-density-assembly article to which a miniaturization, complication, and many pin-ization are progressing quickly, this evil will be serious and will reduce dependability, such as TAB, remarkably.

[0003] Then, although performing annealing treatment to a tinning coat and preventing generating of a whisker is performed, the counter diffusion between the copper and tin which constitute a lead by annealing treatment advances, a tin metal layer becomes thin, bonding nature is spoiled or a possibility that productivity may fall comes out.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, it is possible as other approaches of solving the problem of the above-mentioned whisker to change for example, a plating coat to a tin-lead alloy from tin. This tin-lead alloy plating coat has the low melting point, and it excels also in soldering nature, but on the other hand we are anxious about the leaden effect of toxic to health or an environment, and, recently, the motion which is going to regulate the tin alloy containing lead itself has also come out. On the other hand, in the electronic parts of said TAB method, and the fine pitch printed-circuit board of SMT correspondence, the demand to accelerating-izing of the deposit rate of an electroless deposition bath, bonding strength of the plating coat obtained, corrosion resistance improvement from the standpoint of the endurance of improvement in workability, a cost cut, or a coat, etc. is severe every year.

[0005] In the electroless deposition bath of a tin alloy without the problem of a tin whisker, this invention is excellent in the bonding strength of a tin alloy coat and corrosion resistance which are acquired, and makes it a technical technical problem to develop the plating bath of a lead free-lancer with a quick deposit rate.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It was JP,8-296050,A, these people used the electroless deposition bath containing the fusibility salt of the first tin, and the fusibility salt of the specific metal chosen from a bismuth, an indium, lead, and antimony, formed the plating coat so that the thickness of a deposit coat

might be 0.1-1.0 micrometers, and indicated the approach of preventing the tin whisker of a plating coat effectively while the presentation ratio of the above-mentioned specific metal in a deposit coat was 0.1 - 3.0 % of the weight in the total amount. It is characterized by obtaining the plating coat of the outstanding bonding strength while it prevents a tin whisker effectively, even if the well-known technique concerned omits annealing treatment by extracting to the thin range of specification [ the thickness of a plating coat ], and limiting the content of a specific metal to the predetermined minute amount range.

[0007] this invention persons studied wholeheartedly whether moreover the thought of this well-known technique of limiting the presentation ratio of the specific metal in a plating coat to a minute amount would be reversed, the non-electrolyzed tin alloy plating bath which increased the presentation ratio of the specific metal in a coat would be chosen as the candidate for research, and sufficient practicality for bonding strength, a deposit rate, etc. of a tin alloy coat which were obtained could be given, making the above-mentioned well-known technique into a starting point. consequently, a specific metal -- lead -- even when free, even if it measured the bonding strength of the tin alloy plating coat obtained as the presentation ratio in that coat is more than predetermined even if it extends the class of this specific metal from the above-mentioned well-known technique in addition -- and, corrosion resistance, and a deposit rate against the non-electrolyzed tin coat, they traced it being equal or excelling, and completed this invention.

[0008] This invention 1 Namely, (A) \*\* stannous salt, and \*\* bismuth, an indium, Antimony, zinc, cobalt, nickel, silver, the mixture of a fusibility metal salt with the salt of at least a kind of metal chosen from the group which consists of copper, (B) Organic acids, such as an organic sulfonic acid and a carboxylic acid, or a hydrochloric acid, a sulfuric acid, So that at least a kind of acid chosen from inorganic acids, such as fluoroboric acid, and the (C) complexing agent may be contained, it may change and the tin alloy coat in which the presentation ratio of the metal of (A)-\*\* which generates tin and an alloy does not contain 3% of the weight or more of lead in a total amount may be formed It is the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by enabling adjustment of a bath.

[0009] This invention 2 is characterized by the non-electrolyzed tin alloy plating bath of above-mentioned this invention 1 being a lead free-lancer's permutation mold radio solution tin alloy plating bath.

[0010] This invention 3 is the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by adding a reducing agent to above-mentioned this invention 1 or the electroless deposition bath of 2 further.

[0011] This invention 4 is the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by adding a surfactant to one electroless deposition bath of above-mentioned this inventions 1-3 further.

[0012] This invention 5 is the electronic parts in which the tin alloy coat which is immersed in one non-electrolyzed tin alloy plating bath of above-mentioned this inventions 1-4 in electronic parts, and does not contain lead was formed.

[0013] This invention 6 is characterized by the electronic parts of above-mentioned this invention 5 being the tape carrier packages of TAB.

[0014] This invention 7 (A) \*\* stannous salt, \*\* bismuth and an indium, antimony, Zinc, cobalt, nickel, silver, the mixture of a fusibility metal salt with the salt of at least a kind of metal chosen from the group which consists of copper, (B) The non-electrolyzed tin alloy plating bath which contains at least a kind of acid chosen from inorganic acids, such as organic acids, such as an organic sulfonic acid and a carboxylic acid, or a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and fluoroboric acid, and the (C) complexing agent is used. The presentation ratio of the metal of (A)-\*\* which generates tin and an alloy is the non-electrolyzed tin alloy plating approach of the lead free-lancer characterized by forming the tin alloy coat which is 3 % of the weight or more, and which does not contain lead in a total amount.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The presentation ratio of the specific metal which this invention 1 considers divalent tin<4> salt, tin and the salt of the specific metal which generates an alloy, an acid,

and a complexing agent as a basic presentation, and generates the tin of the tin alloy coats obtained and an alloy is the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer characterized by being 3 % of the weight or more, this invention 3 carries out a reducing agent at this bath, and this invention 4 carries out additional mixing of the surfactant respectively.

[0016] Moreover, the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer of this invention 1 means the non-electrolytic bath of a superordinate concept including both a permutation mold radio solution tin alloy plating bath and an autocatalysis mold radio solution tin alloy plating bath. The above-mentioned permutation mold radio solution tin alloy plating bath is shown in this invention 2, and says the non-electrolytic bath of the type with which the parent metal (it is the after-mentioned like for example, copper or a copper alloy) which is the plated field where a tin alloy coat deposits serves as a metal ion by the chemical replacement reaction in an electroless deposition process, and is eluted during a bath. On the other hand, an autocatalysis mold radio solution tin alloy plating bath means the non-electrolytic bath with which the parent metal which is the plated field of a tin alloy serves as a metal ion in an electroless deposition process, and says the non-electrolytic bath of the type which is not eluted during a bath, or gives catalysts, such as palladium, to the plated field of nonmetals, such as plastics and ceramics, and deposits a tin (carrying out nucleus attachment) alloy. In this case, since the metal (namely, parent metal) plated or the palladium itself given to the nonmetal side only serves as a catalyst of a reduction plating reaction, an autocatalysis mold is called. For example, although the non-electrolyzed tin-lead alloy bath to which the non-electrolytic copper plating bath which uses formaldehyde as a reducing agent, the electroless-nickel-plating bath which uses hypophosphite as a reducing agent belong to this autocatalysis mold electroless deposition bath, and uses a titanium trichloride as a reducing agent as a tin alloy bath of an autocatalysis mold is known, it is possible to apply this autocatalysis method to a lead free-lancer's non-electrolyzed tin alloy bath in this invention.

[0017] The above-mentioned specific metals which generate tin and an alloy are a bismuth, an indium, antimony, zinc, cobalt, nickel, silver, and copper. As an example of a tin alloy The tin alloy of 3 component systems, such as tin-nickel-zinc and tin-copper-zinc, is also contained at first in the tin alloy of the two-component system of a tin-bismuth, a tin-indium, tin-antimony, tin-zinc, tin-cobalt, tin-nickel, tin-silver, and tin-copper.

[0018] As the above-mentioned stannous salt, although the salts of the fusibility of arbitration can be used, salts with the below-mentioned acid (especially organic sulfonic acid) are desirable, and can also use the complex salt (water solubility) obtained by dissolving a metal or a metallic oxide in the acid concerned. Although the salt of said specific metal which generates tin and an alloy, on the other hand, means the fusibility salt of the arbitration which generates various kinds of metal ions ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{nickel}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.) under a plating bath and the example is as follows Especially, salts with the below-mentioned acid (especially organic sulfonic acid) are desirable.

[0019] (1) Oxide :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ , etc.

(2) Halogenide :  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , etc.

(3) A salt with an inorganic acid and an organic acid, other : bismuth nitrates, a sulfuric-acid bismuth, Indium sulfate, a zinc sulfate, a methansulfonic acid indium, an ethane-sulfonic-acid indium, A methansulfonic acid bismuth, a 2-propanol sulfonic-acid bismuth, A p-phenolsulfonic acid bismuth, methansulfonic acid zinc, p-phenolsulfonic acid zinc, Tartaric-acid antimony, a silver nitrate, methansulfonic acid silver, citric-acid silver, the second copper of p-phenolsulfonic acid,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuBr}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)$ , methansulfonic acid antimony, hoe antimony fluoride, cobalt sulfate, cobaltous acetate, a nickel sulfate, methansulfonic acid nickel, etc.

[0020] the fusibility salt of the above-mentioned specific metal -- single -- business -- or it can use together. Although this invention does not obtain the tin alloy coat from which the presentation ratio of a specific metal becomes 3% of the weight or more by enabling adjustment of the addition of the fusibility salt of the tin to an electroless deposition bath, and the fusibility salt of this specific metal and especially the total concentration (conversion addition as a metal) of tin and a specific metal is not asked, generally it can be made 1 - 100 g/L extent. There is not necessarily no presentation ratio of the specific metal in

the tin alloy coat obtained from the content and the plating bath under electroless deposition bath of a specific metal ion in the most important proportionality. In this case, so to speak Although it is in a loose correlation in many cases, if this contractor has Based on a rule of thumb, the presentation ratio of the specific metal in a tin alloy coat can be adjusted more than amount [ of Sadashige Tokoro ] % by changing a class, content, etc. of plating bath temperature, the churning degree of a plating bath, plating time amount or a complexing agent, a reducing agent, a surfactant, etc.

[0021] However, both the presentation ratios in the deposit coat of the above-mentioned specific metal have a standpoint to 3 - 70 desirable % of the weight which holds the bonding strength of a plating coat, corrosion resistance, and \*\*\*\* capacity on practical use level. Moreover, it is desirable to control bonding strength and corrosion resistance from the standpoint raised good to 3 - 30% of the weight.

[0022] Although organic acids, such as organic sulfonic acids, such as an alkane sulfonic acid with the comparatively moderate reaction in a plating bath, an alkanol sulfonic acid, and an aromatic series sulfonic acid, or a carboxylic acid, are desirable as the above-mentioned acid, inorganic acids, such as a hydrochloric acid, fluoroboric acid, a sulfuric acid, a silicofluoric acid, and perchloric acid, can also be chosen. the above-mentioned acid -- single -- business -- or it is used together and, generally the addition of an acid is 10 - 150 g/L preferably 0.1 to 200 g/L.

[0023] As the above-mentioned alkane sulfonic acid, what is shown by chemical formula  $C_nH_{2n+1}SO_3H$  (for example,  $n=1-5$ , preferably 1-3) can be used, and, specifically, a hexane sulfonic acid, the Deccan sulfonic acid, a dodecane sulfonic acid, etc. are mentioned outside methansulfonic acid, ethane sulfonic acid, 1-propane sulfonic acid, 2-propane sulfonic acid, 1-butane sulfonic acid, 2-butane sulfonic acid, a pentane sulfonic acid, etc.

[0024] As the above-mentioned alkanol sulfonic acid, chemical formula  $C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_2-p-SO_3H$  What is shown by ( $m=0-2$ ,  $p=1-3$ ) can be used. Specifically [ for example, ] A 2-hydroxy ethane-1-sulfonic acid, a 2-hydroxy propane-1-sulfonic acid, Besides [ of a 2-hydroxy butane-1-sulfonic acid, a 2-hydroxy pentane-1-sulfonic acid, etc. ], A 1-hydroxy propane-2-sulfonic acid, a 3-hydroxy propane-1-sulfonic acid, A 4-hydroxy butane-1-sulfonic acid, a 2-hydroxy hexane-1-sulfonic acid, a 2-hydroxy decane-1-sulfonic acid, a 2-hydroxy dodecane-1-sulfonic acid, etc. are mentioned.

[0025] The above-mentioned aromatic series sulfonic acids are benzenesulfonic acid and a naphthalene sulfonic acid (for example, 2-naphthalene sulfonic acid) fundamentally, and what permuted a part of the hydrogen atom with a hydroxyl group, a halogen radical, an alkyl group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, the amino group, a sulfonic group, etc. can be used for them. As the permutation type concerned of a sulfonic acid, toluenesulfonic acid, a xylene sulfonic acid, p-phenolsulfonic acid, a cresol sulfonic acid, a sulfosalicylic acid, a nitrobenzene sulfonic acid, sulfo benzoic acid, a sulfo phthalic acid, a diphenylamine-4-sulfonic acid, etc. are mentioned, for example.

[0026] As an example of the above-mentioned carboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a citric acid, a tartaric acid, a gluconic acid, a sulfo succinic acid, a lactic acid, oxalic acid, a malonic acid, thioglycolic acid, a salicylic acid, a malic acid, etc. are mentioned.

[0027] The parent metal by the side of acceptance plated with a lead free-lancer's tin alloy says iron, nickel, -42% nickel alloy of iron, zinc, aluminum including the copper and the copper alloy which form the circuit pattern of for example, a TAB method, etc. Moreover, as mentioned above, even if the acceptance side concerned gives catalysts, such as palladium, to nonmetal sides, such as plastics and ceramics, it does not interfere.

[0028] what configures the above-mentioned complexing agent in the parent metals concerned, such as copper and a copper alloy, and forms complex ion -- it is -- the chelating agent of following (1) - (3) etc. -- single -- business or using together are desirable.

(1) As thiourea and a derivative of the derivative thiourea, 1, 3-dimethyl thiourea, trimethyl thiourea, diethyl thiourea (for example, 1, 3-diethyl-2-thiourea), N, and N'-diisopropyl thiourea, allylthiourea, acetyl thiourea, ethylenethiourea, 1, 3-diphenyl thiourea, a thiourea dioxide, thiosemicarbazide, etc. are mentioned.

(2) Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), a disodium ethylenediaminetetraacetate salt (EDTA and 2Na), the hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid (HEDTA), a diethylenetriamine pentaacetic acid

(DTPA), triethylenetetramine 6 acetic acid (TTHA), an ethylenediamine tetra-propionic acid, an ethylenediamine tetramethylen phosphoric acid, a diethylenetriamine pentamethylene phosphoric acid, etc.

(3) Nitrilotriacetic acid (NTA), iminodiacetate (IDA), imino dipropionic acid (IDP), amino trimethylene phosphoric-acid, and amino trimethylene phosphoric-acid 5 sodium salt, benzylamine, 2-naphthylamine, an isobutyl amine, an isoamyl amine, methylene diamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, a hexamethylenediamine, diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, hexa ethylene HEPUTAMIN, a cinnamyl amine, p-methoxy cinnamyl amine, etc. Generally the addition of the above-mentioned complexing agent is 5 - 200 g/L preferably 0.1 to 300 g/L.

[0029] The above-mentioned reducing agent means the additive of a wide sense also including applications, such as antioxidizing (for example, antioxidizing of stannous salt) of a bath, although added for applications, such as reduction of said metal salt or adjustment of the deposit rate of a bath. therefore, as an example of a reducing agent, phosphorus compounds, a boron compound, a titanium compound, a hydrazine derivative, or polyhydric phenols mention -- having -- the compound concerned -- single -- business -- or it can use together. As the phosphorus compounds concerned, salts, such as hypophosphorous acid, phosphorous acid and these ammonium, a lithium, sodium, a potassium, and calcium, etc. are mentioned. As the boron compound concerned, amine boranes, such as dimethylamine borane, diethylamine borane, trimethylamine borane, isopropylamine borane, and morpholine borane, or a sodium borohydride, a boron hydride potassium, etc. are mentioned. as the titanium compound concerned -- 3 titanium-trichloride and titanium fluoride and sulfuric-acid titanium -- titanium etc. is mentioned 3 bromination 3 titanium iodide. A hydrazine hydrate, methylhydrazine, phenylhydrazine, a semicarbazide, etc. are mentioned as the hydrazine derivative concerned. A hydroquinone, a catechol, resorcinol, pyrogallol, etc. are mentioned as the polyhydric phenols concerned. Generally the addition of the above-mentioned reducing agent is 5 - 150 g/L preferably 0.1 to 200 g/L.

[0030] it adds in order for the above-mentioned surfactant to improve the compactness of a plating coat, adhesion, smooth nature, etc. -- having -- the Nonion system surfactant, an amphoteric surface active agent, a cation system surfactant, and an anion system surfactant -- single -- business -- or although it can use together, the Nonion system or an amphoteric surface active agent is desirable especially.

Generally the addition of the above-mentioned surfactant is 1 - 20 g/l preferably 0.01 to 50 g/l

[0031] As the above-mentioned Nonion system surfactant, nonyl phenol polyalkoxylate, alpha-(or beta-) naphthol polyalkoxylate, dibutyl-beta-naphthol polyalkoxylate, ether mold Nonion system surfactants, such as styrene-ized phenol polyalkoxylate, cumyl phenol polyalkoxylate, and bisphenol A polyalkoxylate, -- or Amine mold Nonion system surfactants, such as lauryl amine polyalkoxylate, octyl amine polyalkoxylate, hexynil amine polyalkoxylate, and linoleyl amine polyalkoxylate, etc. are mentioned.

[0032] As the above-mentioned amphoteric surface active agent, a 2-undecyl-1-carboxymethyl-1-hydroxyethyl imidazolium betaine, N-stearyl-N, and N-dimethyl-N-carboxymethyl betaine, a lauryldimethyl amine oxide, etc. are mentioned.

[0033] As the above-mentioned cation system surface active agent, it expresses with the form of a salt and a lauryl trimethylammonium salt, lauryldimethyl ammonium betaine, lauryl pyridinium salt, an oleyl imidazolium salt, stearyl amine acetate, etc. are mentioned.

[0034] As the above-mentioned anion system surface active agent, alkylbenzene sulfonates, such as polyoxyalkylene alkylphenyl ethereal sulfate salts, such as polyoxyalkylene alkyl ether sulfate, such as alkyl sulfate, such as sodium lauryl sulfate, and polyoxyethylene (EO12) nonyl ethereal sulfate sodium and polyoxyethylene (EO20) octyl phenyl ether potassium sulfate, and lauryl benzenesulfonic acid ammonium salt, etc. are mentioned.

[0035] As conditions for the above-mentioned electroless deposition bath, although bath temperature is 45-90 degrees C, from the standpoint which gathers a deposit rate, 50-70 degrees C is desirable. In addition, to the plating bath concerned, various additives, such as for example, pH regulator, a buffer, a brightener, a semigloss agent, and a lubricating agent, are mixable if needed in addition to an above-

mentioned compound.

[0036] As for the electronic parts of this invention 5, the tape carrier package of TAB, a resistor, a capacitor, a connector, an inductor, a semi-conductor printed circuit board, etc. are mentioned. For example, this invention 6 is what applied the non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer of this inventions 1-4 to TAB, and is the tape carrier package of TAB which formed the tin alloy coat in the inner lead etc. However, in this invention 5, the plating bath of the non-electrolytic bath of both the above-mentioned permutation mold and an autocatalysis mold being included which forms a lead free-lancer's tin alloy coat in electronic parts is natural.

[0037]

[Function] The non-electrolyzed tin alloy plating bath of the lead free-lancer of this invention 1 contains the non-electrolytic bath of a permutation mold and an autocatalysis mold as mentioned above. If the tin-indium alloy plating bath which makes copper a plated field is mentioned as the example of a non-electrolytic bath and there explains the superordinate-concept-operation, according to an operation of the complexing agent which mainly exists during a bath, the inversion of electrode potential arises between the copper of a parent metal, and tin and an indium, tin and an indium are returned to a metal from a metal ion, and a tin-indium alloy coat deposits on the surface of copper. Since an electron is theoretically supplied to the metal ion of tin and an indium from the copper of a parent metal with the permuted type non-electrolytic bath of this invention 2 at this time, during a bath, metaled copper serves as a copper ion and is eluted. On the other hand, in an autocatalysis type non-electrolytic bath, theoretically, an electron is supplied from the reducing agent which exists during a bath, it is returned to a metal, and the metal ion of tin and an indium deposits a tin-indium alloy coat. Since the copper of a parent metal itself only serves as a catalyst of a reduction plating reaction in that case, it is not eluted during a bath.

[0038]

[Effect of the Invention]

This invention 1 or 7 (1) A predetermined non-electrolyzed tin alloy plating bath to tin, Since a lead free-lancer's tin alloy coat generated between the specific metals chosen from a bismuth, an indium, antimony, zinc, cobalt, nickel, silver, and copper is obtained While lead poisonous on the body is eliminated from the plating bath and can control the bad influence to health, there is also little risk of environmental pollution and its added value is also high along with the request of a time in respect of safety or prevention of pollution.

[0039] (2) Since the presentation in the deposit coat of the specific metal concerned is 3 % of the weight or more while the electroless deposition coat of this invention is a tin alloy coat generated between tin and specific metals, such as a bismuth, an indium, antimony, and silver, even if it compares the bonding strength of a coat, and corrosion resistance with the non-electrolyzed tin coat used as criteria, they hold high practical use level, and the deposit rate of a bath of coat physical properties is also quick, and the \*\*\*\* effectiveness is large [ physical properties ].

[0040] That is, as shown in the below-mentioned example of a trial (refer to drawing 1 ), even if the presentation ratio of the specific metal of this invention compared the tin alloy coat of this invention with the tin coat in 3.3 - 61.7% of the weight of the range, having excelled in a deposit rate, bonding strength, and a corrosion resistance field, or having been equal was admitted. The tin alloy plating coat which stopped the presentation ratio of the above-mentioned specific metal low especially excelled the tin coat in bonding strength or a corrosion resistance field further in many cases.

[0041] Moreover, the non-electrolyzed tin alloy plating bath of this invention had the deposit rate quicker than the non-electrolyzed tin bath, and this inclination was especially remarkable in each tin alloy bath of tin-bismuth, tin-indium, or tin-silver. For this reason, while it becomes easy to carry out plating processing at temperature lower than 80 degrees C and productivity improves, as shown in this invention 5 or 6, every time the tin alloy plating bath of this invention can fully respond also to high-density-assembly articles, such as a TAB method, and lengthens various kinds of electronic parts at first, it can improve the dependability of the products (liquid crystal etc.) using TAB, and the yield of production in a list good.

[0042] (2) Like this invention 3, if additional mixing of the reducing agent is carried out at a lead free-lancer's electroless deposition bath, as mentioned above, the deposit rate of a tin alloy coat is accelerated further, and the \*\*\*\* effectiveness can be promoted further.

[0043] (3) Like this invention 4, to a lead free-lancer's electroless deposition bath, if additional mixing of various kinds of surfactants is carried out, the crystal grain child appearance of a plating coat, smooth nature, adhesion, or compactness is further improvable.

[0044]

[Example] Hereafter, while describing the example of a lead free-lancer's permutation mold radio solution tin alloy plating bath one by one, the corrosion resistance example of a trial is indicated in the deposit rate of the tin alloy coat at the time of plating with each nothing electrolytic bath, and the bonding strength list of the obtained tin alloy plating coat. In addition, as for this invention, it is needless to say that it is not restrained by the following example and many can be changed within the limits of the technical thought of this invention.

[0045] In each examples 1-8 shown below, a sequence has a low presentation ratio in the deposit coat of the specific metal which generates tin and an alloy (however, all 3 % of the weight or more setup), and b sequence raises the presentation ratio.

<<example 1a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-bismuth alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of methansulfonic acid (as Sn2+) : 40g/L - methansulfonic acid bismuth (as Bi3+) : 5g/L - diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) : 30g/L - methansulfonic acid : 80g/L - 1, 3-dimethyl thiourea : 120 g/L - calcium hypophosphite : 30 g/L - dibutyl-beta-naphthol polyethoxylate (EO15) : 15 g/L This tin-bismuth alloy plating bath is held at 65 degrees C. -NaOH -- pH 2 -- \*\*\*\* -- The test piece of the film carrier of TAB which carried out pattern formation by VLP (a kind of electrolytic copper foil) was immersed for 10 minutes, and electroless deposition was performed. The coat of obtained tin-bismuth alloy plating had the thickness of 1.8 micrometers, and 8.0% of bismuth content (presentation ratio), and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0046] <<example 1b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-bismuth alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of methansulfonic acid (as Sn2+) : 30 g/L - bisumuth oxide (as Bi3+) : 15g/L -2-butane sulfonic acid : 80g/L -1, 3-dimethyl thiourea : 120 g/L - calcium hypophosphite : 30 g/L - linoleyl amine polyethoxylate (EO12) -poly propoxy rate (PO3) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-bismuth alloy plating bath 12 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-bismuth alloy plating had the thickness of 3.2 micrometers, and 38.0% of bismuth content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0047] <<example 2a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-indium alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of ethane sulfonic acid (as Sn2+) : 30 g/L - indium oxide (as In3+) : 20g/L - ethane sulfonic acid : 70 g/L - allylthiourea : 150 g/L - hydrazine hydrochloride : 65g/L - lauryldimethyl amine oxide : 15g/L -- the film carrier of TAB was immersed in this tin-indium alloy plating bath, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of the obtained tin-indium alloy plating had the thickness of 1.0 micrometers, and 3.3% of indium content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0048] <<example 2b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-indium alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- A 1-hydroxy propane - The first tin of 2-sulfonic acid (as Sn2+) : 15g/L - methansulfonic acid indium (as In3+) : 50g/L - ethane sulfonic acid : 70 g/L - thiourea : 150 g/L - hypophosphorous acid potassium : 65g/L - octylamine polyethoxylate (EO8) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-indium alloy plating bath 10 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of the obtained tin-indium alloy plating had the thickness of 1.5 micrometers, and 32.6% of indium content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were



satisfactory level.

[0049] <<example 3a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-regulus metal plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of methansulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 20 g/L - tartaric-acid antimony (as  $\text{Sb}^{3+}$ ) : 20g/L - 2-naphthalene sulfonic acid : 55 g/L - tartaric acid : 50 g/L - diphenyl thiourea : 140 g/L - hypophosphorous acid : 45 g/L - polyoxyethylene (EO12) nonyl ether - sodium sulfate : The film carrier of TAB was immersed in this tin-regulus metal plating bath 10 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-regulus metal plating had the thickness of 0.65 micrometers, and 4.5% of antimony content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0050] <<example 3b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-regulus metal plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of p-phenolsulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 8 g/L - tartaric-acid antimony (as  $\text{Sb}^{3+}$ ) : 50 g/L - xylene sulfonic acid : 80 g/L - acetic acid : 15g/L - 1, 3-diphenyl thiourea : 140 g/L - hypophosphorous acid : 45g/L - t-butanol polyethoxylate (EO10) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-regulus metal plating bath 10 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-regulus metal plating had the thickness of 0.88 micrometers, and 41.2% of antimony content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0051] <<example 4a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-zinc alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of methansulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 30 g/L - methansulfonic acid zinc (as  $\text{Zn}^{2+}$ ) : 40 g/L - citric acid : 120 g/L - thiourea : 180 g/L - dimethylamine borane : 100 g/L - N-dodecyl-N and N-dimethyl -N-carboxymethyl betaine : 20g/L -- the film carrier of TAB was immersed in this tin-zinc alloy plating bath, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-zinc alloy plating had the thickness of 0.8 micrometers, and 5.5% of zinc content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0052] <<example 4b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-zinc alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- 2-hydroxy butane - The first tin of 1-sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 20 g/L - zinc sulfate (as  $\text{Zn}^{2+}$ ) : 53g/L - nitrobenzene sulfonic acid : 110 g/L - thiourea : 200 g/L - hypophosphorous acid ammonium : 100 g/L - dibenzyl phenol polyethoxylate (EO12) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-zinc alloy plating bath 24 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-zinc alloy plating had the thickness of 0.72 micrometers, and 33.3% of zinc content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0053] <<example 5a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-nickel alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- A 2-hydroxy propane - The first tin of 1-sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 35 g/L - nickel sulfate (as nickel $^{2+}$ ) : 6.5 g/L - malic acid : 50g/L - acetyl thiourea : 175 g/L - hypophosphorous acid ammonium : 80 g/L - 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl)

- Ethane polyethoxylate (EO10) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-nickel alloy plating bath 10 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-nickel alloy plating had the thickness of 0.85 micrometers, and 4.0% of nickel content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0054] <<example 5b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-nickel alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- A 2-hydroxy propane - The first tin of 1-sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 15 g/L - nickel sulfate (as nickel $^{2+}$ ) : 25 g/L - butanoic acid : 55 g/L - thiourea dioxide : 175 g/L - hypophosphorous acid : 80 g/L - t-butanol polyethoxylate (EO10) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-nickel alloy plating bath 14 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-nickel alloy plating had the thickness of 0.55 micrometers, and 56.0% of nickel content, and



a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0055] <<example 6a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-cobalt alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of 2-propane sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 10 g/L - cobalt sulfate (as  $\text{Co}^{2+}$ ) : 5 g/L - p-phenolsulfonic acid : 50 g/L - tartaric acid : 10g/L - diethyl thiourea : 110 g/L - hypophosphorous acid : 15g/L - alpha-naphthol polyethoxylate (EO15) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-cobalt alloy plating bath 8 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-cobalt alloy plating had the thickness of 0.65 micrometers, and 3.6% of cobalt content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0056] <<example 6b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-cobalt alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of 2-propane sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 8 g/L - cobalt sulfate (as  $\text{Co}^{2+}$ ) : 25 g/L - sulfuric acid : 50 g/L - citric acid : 18 g/L - thiourea : 110 g/L - sodium borohydride : 15 g/L - lauryldimethyl ammonium betaine: 3 g/L -NaOH -- pH 7 -- \*\*\*\* -- the film carrier of TAB was immersed in this tin-cobalt alloy plating bath, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-cobalt alloy plating had the thickness of 0.53 micrometers, and 35.1% of cobalt content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0057] <<example 7a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-copper alloy plating bath was carried out by the following presentation (cuprous salt is used).

- The first tin of toluenesulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 30g/L - cuprous oxide (as  $\text{Cu}^{+}$ ) : 10 g/L - propionic acid : 80g/L - thiosemicarbazide : 100 g/L - calcium hypophosphite : 10 g/L - stearyl amine acetate : The film carrier of TAB was immersed in this tin-copper alloy plating bath 4 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-copper alloy plating had the thickness of 0.87 micrometers, and 7.5% of copper content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0058] <<example 7b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-copper alloy plating bath was carried out by the following presentation (cupric salt is used).

- The first tin of a cresol sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 16 g/L - p-phenolsulfonic acid copper (as  $\text{Cu}^{2+}$ ) : 60g/L - ethane sulfonic acid : 120g/L - ethylenethiourea : 100 g/L - sodium hypophosphite : 10 g/L - hexynil amine polyethoxylate (EO10) : The film carrier of TAB was immersed in this tin-copper alloy plating bath 4 g/L, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-copper alloy plating had the thickness of 0.7 micrometers, and 37.8% of copper content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0059] <<example 8a>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-silver alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of p-phenolsulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 32 g/L - silver nitrate (as  $\text{Ag}^{+}$ ) : 5 g/L - pyrophosphoric acid : 100 g/L - potassium iodide : 120 g/L - thiourea : 120 g/L - hypophosphorous acid ammonium : 55 g/L - octylamine polyethoxylate (EO8) : 18 g/L -KOH -- pH8 -- \*\*\*\* -- the film carrier of TAB was immersed in this tin-silver alloy plating bath, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained tin-silver alloy plating had the thickness of 1.2 micrometers, and 9.8% of silver content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0060] <<example 8b>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tin-silver alloy plating bath was carried out by the following presentation.

- 2-hydroxy ethane - The first tin of 1-sulfonic acid (as  $\text{Sn}^{2+}$ ) : 55 g/L - silver nitrate (as  $\text{Ag}^{+}$ ) : 15g/L - 1-butane sulfonic acid : 100 g/L - potassium iodide : 135g/L - trimethyl thiourea : 120 g/L - hypophosphorous acid ammonium : 35 g/L - styrene-ized phenol polyethoxylate (EO18) : 18 g/L -KOH -- pH 9 -- \*\*\*\* -- the film carrier of TAB was immersed in this tin-silver alloy plating bath, and electroless deposition was performed on the same conditions as said example 1a. The coat of obtained

tin-silver alloy plating had the thickness of 1.4 micrometers, and 61.7% of silver content, and a plating appearance, adhesion, and the compactness of a particle were satisfactory level.

[0061] Example of <<comparison>> The initial make-up of electrolytic bath of the non-electrolyzed tinning bath was carried out by the following presentation.

- The first tin of methansulfonic acid (as Sn<sup>2+</sup>) : 15g/L - methansulfonic acid : 50 g/L - thiourea : 100 g/L - sodium hypophosphite : 25 g/L - dibutyl-beta-naphthol polyethoxylate (EO15) : 15 g/L, this tinning bath was held at 65 degrees C, the test piece of the film carrier of TAB which carried out pattern formation by VLP was made immersed for 10 minutes, and electroless deposition was performed. The coat of obtained tinning had 0.48-micrometer thickness.

[0062] Example of trial>> of <<deposit rate Each radio solution tin alloy plating bath of above-mentioned example 1 a-b - 8 a-b was used, and although the thickness at the time of plating with 65 degrees C and the conditions for 10 minutes on the tape carrier package of TAB was as having mentioned above for every example, it evaluated the \*\*\*\* capacity (speed of a deposit rate) of each radio solution tin alloy plating bath by thickness of these 10 minutes after. Three left-leaning columns of drawing 1 R> 1 showed the content of the specific metal which generates the class, the tin, and the alloy of a plating coat, and thickness, respectively, and showed evaluation of \*\*\*\* capacity from the left to eye four columns. However, the valuation basis of \*\*\*\* capacity is as follows, and the quality judged the non-electrolyzed tinning bath as an example of reference.

valuation-basis O: of a deposit rate -- thickness -- more than 0.5 micrometerx: -- thickness -- less than 0.5 micrometers [0063] <<bonding strength and corrosion resistance example of trial>> Bonding of the tape carrier package of each TAB which performed electroless deposition using the tin alloy bath of the above-mentioned example was carried out on the predetermined copper plate, and bonding strength was investigated. That is, the bonding machine (TCW[ by the avionics company ]-115A) was used, and bonding of the inner lead of each TAB was carried out to the copper plate which performed 0.5-micrometer gold plate under 50g of loads/, a unit inner lead, the temperature of 450 degrees C, and the conditions for time amount 5 seconds. And it pulled until it fractured the end of the inner lead after bonding in the direction of a right angle to the above-mentioned copper plate, and the simple trial of the peeling reinforcement (peel strength) of a lead was performed by investigating the shearing mode.

[0064] Moreover, the corrosion resistance test was performed in the following way. after [ namely, ] TAB of the above-mentioned example is immersed in 1% hypochlorous-acid water solution warmed at 60 degrees C for 24 hours, respectively -- an appearance -- observing -- rust, a spot, the existence of a stain, or an overall color -- strange \*\* was investigated.

[0065] Eye two columns shows respectively the result of corrosion resistance [ column / of this drawing / rightmost ] for the result of bonding strength from the right of drawing 1 . In addition, bonding strength and each corrosion resistance valuation basis are as follows, and the quality was judged on the basis of the non-electrolyzed tinning coat of the example of a comparison.

(1) Valuation-basis [ of bonding strength ] O : excel the tinning coat of the example of a comparison.

O : equivalent to the tinning coat of the example of a comparison.

\*\* : It is inferior to the tinning coat of the example of a comparison.

(2) Corrosion resistance valuation-basis O : excel the tinning coat of the example of a comparison.

O : equivalent to the tinning coat of the example of a comparison.

\*\* : It is inferior to the tinning coat of the example of a comparison.

[0066] Evaluation>> of the <<above-mentioned test result By the tin coat of the example of a comparison, the \*\*\*\* capacity (speed of a deposit rate; it measures by the thickness of 10 minutes after) of a lead free-lancer's electroless deposition bath exceeded the numeric value of a tin coat in the tin alloy coat of example 1 a-b - 8 a-b, specifically showed 0.53 micrometers or more to having been 0.48 micrometers, and was evaluation of O altogether. However, the thickness of a tin alloy coat and the relation between tin and the presentation ratio in the deposit coat concerned of the specific metal which generates an alloy (content) Although thickness also increased when it changed with the classes of tin alloy coat, for example, the content of the above-mentioned specific metal increased in the various alloy coats of a tin-bismuth, a tin-indium, tin-antimony, and tin-silver On the contrary, in the various alloy

coats of tin-zinc, tin-nickel, tin-cobalt, and tin-copper, when the content of the above-mentioned specific metal increased, thickness decreased. Moreover, especially the thickness of the tin-bismuth alloy coat of example 1b showed 3.20 micrometers which is the maximum of all the examples. Furthermore, the tin-indium alloy coat of example 2b and the tin-silver alloy coat of example 8b reached about 3 times as much thickness as the tin coat of the example of a comparison.

[0067] About bonding strength, the tin alloy coat of the lead free-lancer of each example 1 a-b - 8 a-b is superior to the tin coat of the example of a comparison, or is equivalent in many cases, evaluation is O-O in general, and evaluation of \*\* remained in three examples. Moreover, when the tin alloy coats of the same class were compared, the examples 1-8 of a sequence with the high content of tin excelled the examples 1-8 of b sequence with the low content of tin in evaluation of bonding strength. in this case -- it should observe -- the examples 1-8 of a sequence with the low content of the above-mentioned specific metal are the points that bonding strength won the tin coat by any tin alloy coat of a class.

[0068] It excelled [ whether the tin alloy coat of each example is equivalent to the tin coat of the example of a comparison, and ] about corrosion resistance, and all evaluations were O-O. Especially as for the tin-nickel alloy coat of example 5a, the tin-cobalt alloy coat of example 6a, and the tin-copper alloy coat of example 7a, corrosion resistance won the tin coat of the example of a comparison.

[0069] As mentioned above, since the level which the non-electrolyzed tin alloy-plating bath of this example whose presentation ratio in the deposit coat of the above-mentioned specific metal which generates tin and an alloy it is a lead free-lancer and is 3 % of the weight or more has a quick deposit rate compared with a non-electrolyzed tin bath, the acquired bonding strength of a plating coat and the corrosion resistance also excel compared with a non-electrolyzed tin coat in being able to improve the productivity of plating, or is equal is securable, very high practicality was accepted.

---

[Translation done.]